

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-151952

(P2001-151952A)

(43)公開日 平成13年6月5日(2001.6.5)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコト ⁸ (参考)
C 08 L 23/00		C 08 L 23/00	4 J 0 0 2
C 08 K 3/22		C 08 K 3/22	5 G 3 0 3
3/26		3/26	5 G 3 0 5
3/36		3/36	5 G 3 1 5
C 08 L 83/04		C 08 L 83/04	5 G 3 3 3
審査請求 未請求 請求項の数 4 OL (全 6 頁) 最終頁に統く			

(21)出願番号 特願平11-335029

(71)出願人 000005186

株式会社フジクラ

東京都江東区木場1丁目5番1号

(22)出願日 平成11年11月25日(1999.11.25)

(72)発明者 松井 浩志

東京都江東区木場1丁目5番1号 株式会
社フジクラ内

(72)発明者 飯沼 浩一

東京都江東区木場1丁目5番1号 株式会
社フジクラ内

(74)代理人 100064908

弁理士 志賀 正武 (外3名)

最終頁に統く

(54)【発明の名称】 ノンハロゲン難燃性樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】PVCと同程度の高難燃性を有するとともに機械特性も良好であり、焼却処理時に有害なガスを発生せず、環境的にも好ましい樹脂組成物を提供する。

【解決手段】ポリオレフィン系樹脂100重量部に対して、水酸化マグネシウム35重量部以上250重量部以下、およびシリコーン系化合物5重量部以上50重量部以下を添加するとともに、炭酸マグネシウム10重量部以上120重量部以下、二酸化珪素5重量部以上120重量部以下、またはスズ酸亜鉛5重量部以上120重量部以下のいずれかを添加してなるノンハロゲン難燃性樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリオレフィン系樹脂100重量部に対して、水酸化マグネシウム35重量部以上250重量部以下、シリコーン系化合物5重量部以上50重量部以下、および炭酸マグネシウム10重量部以上120重量部以下を添加してなることを特徴とするノンハロゲン難燃性樹脂組成物。

【請求項2】 ポリオレフィン系樹脂100重量部に対して、水酸化マグネシウム35重量部以上250重量部以下、シリコーン系化合物5重量部以上50重量部以下、および二酸化珪素5重量部以上120重量部以下を添加してなることを特徴とするノンハロゲン難燃性樹脂組成物。

【請求項3】 ポリオレフィン系樹脂100重量部に対して、水酸化マグネシウム35重量部以上250重量部以下、シリコーン系化合物5重量部以上50重量部以下、およびスズ酸亜鉛5重量部以上120重量部以下を添加してなることを特徴とするノンハロゲン難燃性樹脂組成物。

【請求項4】 電線、ケーブルまたはその類似品の被覆材料として用いたときに、電気用品取締法、UL規格、IEE規格383、およびIEC規格332-1にそれぞれ制定されている燃焼試験のうちの少なくとも1つの試験に合格することを特徴とする請求項1ないし3のいずれかに記載のノンハロゲン難燃性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ポリ塩化ビニル(PVC)組成物と同等の難燃性を有し、ハロゲンを含まないので焼却処分が可能な難燃性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 PVC組成物は電気絶縁性が良く、自消性の難燃性を有していることから、電線被覆、チューブ、テープ、包装材、建材等に広く使用されている。ところがPVC組成物はハロゲンである塩素(C1)を含んでいるため、燃焼時にHCl等の腐食性ガスやダイオキシン等の有毒ガスを発生する。このため各種のPVC製品が廃棄物となった場合に、これらの焼却処分が難しい。そこで現状では埋立処分がなされているが、PVC組成物には添加剤としてPb系の安定剤が用いられていることが多いので、これが土壤等に溶出する問題もあり、産業廃棄物として処理が困難になってきている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 これに対して、PVCに代わる樹脂組成物として、ハロゲンを含まないポリエチレン(PE)やポリプロピレン(PP)を用いれば、燃焼時に有害ガスが発生しないので焼却処分が可能であるが、これらのハロゲンを含まない樹脂組成物はPVCに比べて難燃性が劣る欠点があった。例えば、樹脂組成

10

20

30

40

50

物の難燃性の評価尺度の1つである酸素指数(OI)を比較すると、PVCのOIが23~40であるのに対し、PEおよびPPのOIは17~19程度と劣っていることがわかる。そこで、PEやPPといったハロゲンを含まない樹脂組成物に難燃性を付与するために、通常、これらにMg(OH)₂、Al(OH)₃などの金属水和物を添加することが行われている。しかしながら、金属水和物だけでは所望の高難燃性が得られなかったり、所望の高難燃性を得るために多量の金属水和物を添加すると機械特性等の特性が著しく劣化する場合がある。

【0004】 本発明は前記事情に鑑みてなされたもので、PVCと同程度の高難燃性を有するとともに機械特性も良好であり、焼却処理時に有害なガスを発生せず、環境的にも好ましい樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】 前記課題を解決するためには本発明のノンハロゲン難燃性樹脂組成物は、ポリオレフィン系樹脂100重量部に対して、水酸化マグネシウム35重量部以上250重量部以下、およびシリコーン系化合物5重量部以上50重量部以下を添加するとともに、炭酸マグネシウム10重量部以上120重量部以下、二酸化珪素5重量部以上120重量部以下、またはスズ酸亜鉛5重量部以上120重量部以下のいずれかを添加してなることを特徴とする。本発明のノンハロゲン難燃性樹脂組成物は、電線、ケーブルまたはその類似品の被覆材料として用いたときに、電気用品取締法、UL規格、IEE規格383、およびIEC規格332-1にそれぞれ制定されている燃焼試験のうちの少なくとも1つの試験に合格できるものである。

【0006】

【発明の実施の形態】 以下、本発明を詳しく説明する。本発明におけるポリオレフィン系樹脂としては各種のものが使用可能であるが、特に、直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)や超低密度ポリエチレン(VLDPE)などのポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)、エチレン-酢酸ビニル共重合体(EVA)、エチレン-エチルアクリレート共重合体(EEA)、およびエチレン-プロピレンゴム(EPR)等を好ましく用いることができる。また、これらのポリオレフィン系樹脂の重合時または重合後に、無水マレイン酸、アクリル酸、フマル酸等の不飽和カルボン酸、あるいはこれらの誘導体を反応させて、変性させた酸変性ポリオレフィンも使用可能である。ポリオレフィン系樹脂は1種でもよく、2種以上をブレンドしてもよい。

【0007】 上記ポリオレフィン系樹脂には、必須の成分として水酸化マグネシウムとシリコーン系化合物が添加されるほか、炭酸マグネシウム、二酸化珪素、およびスズ酸亜鉛のいずれかが添加される。水酸化マグネシウ

ムは、樹脂との親和性や樹脂組成物の機械特性改善など、必要に応じてステアリン酸等の高級飽和脂肪酸やシランカップリング剤などによって表面処理されたものでもよい。水酸化マグネシウムの添加量は、多いほど樹脂の難燃性は高くなるが、多すぎると機械特性の低下が著しくなるので、ポリオレフィン系樹脂100重量部に対して、35重量部以上250重量部以下とするのが好ましく、特に好ましい範囲は40重量部以上180重量部以下である。

【0008】シリコーン系化合物としては、シリコーンパウダー、シリコーンガム、およびシリコーンオイルなどを好ましく用いることができ、エポキシ基、メタクリル基、ビニル基、フェニル基などの官能基が導入されたものでもよい。シリコーンガムとは、シリコーンオイルのなかでも特に分子量が30万～100万程度の高粘度のものをいう。これらは1種単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。シリコーン系化合物の添加量は、ポリオレフィン系樹脂100重量部に対して、5重量部以上50重量部以下の範囲内が好ましく、特に好ましい範囲は5重量部以上40重量部以下である。シリコーン系化合物の添加量が少な過ぎると難燃性に対する添加効果が得られず、上記の範囲より多くても原料費が増大するだけで難燃性の向上はあまり望めない。

【0009】炭酸マグネシウムに関しては、重炭酸マグネシウム（炭酸水素マグネシウム）も本発明における炭酸マグネシウムの範疇に含む。炭酸マグネシウムの添加量は、ポリオレフィン系樹脂100重量部に対して、10重量部以上120重量部以下が好ましく、特に好ましくは20重量部以上50重量部以下である。炭酸マグネシウムの添加量が少な過ぎると好ましい高難燃性が得られず、多すぎると機械特性の低下が著しくなる。

【0010】二酸化珪素は微粉末状のものが好ましく、また、特にシラン処理されたものが好ましい。二酸化珪素の添加量は、ポリオレフィン系樹脂100重量部に対して、5重量部以上120重量部以下が好ましく、特に好ましくは10重量部以上40重量部以下である。二酸化珪素の添加量が少な過ぎると好ましい高難燃性が得られず、多すぎると機械特性の低下が著しくなる。

【0011】スズ酸亜鉛は、例えば水酸化マグネシウムなどと複合化されたものでもよい。また、水酸基を有するヒドロキシスズ酸亜鉛も本発明におけるスズ酸亜鉛の範疇に含まれる。スズ酸亜鉛の添加量は、ポリオレフィン系樹脂100重量部に対して、5重量部以上120重量部以下が好ましく、特に好ましくは10重量部以上40重量部以下である。スズ酸亜鉛の添加量が少な過ぎると好ましい高難燃性が得られず、多すぎると機械特性の低下が著しくなる。

【0012】また、上記の配合剤の他に老化防止剤を添加することが好ましく、これにより熱劣化が抑えられる。老化防止剤としては特に限定されないが、例えばフ

エノール系やアミン系のもの等を好ましく用いることができる。老化防止剤の添加量は少なすぎると添加効果が得られず、多すぎるとブルーミングやブリード・アウトが生じることがあるので、ポリオレフィン系樹脂100重量部に対して0.1重量部以上3重量部以下が好ましい。さらに、紫外線吸収剤、銅害防止剤、着色顔料、染料その他の着色剤、少量のタルクなどの無機物微粉末など、用途に応じて適宜の添加剤を配合することができる。添加剤はハロゲンおよび、特に鉛（Pb）を含まないものが好ましい。また本発明のノンハロゲン難燃性樹脂は、架橋されたものであってもよく、非架橋のものでもよい。架橋により樹脂の耐熱温度が向上するので、樹脂の用途等、必要に応じて架橋させればよい。架橋方法は架橋剤、電子線照射、シラン架橋など周知の手法により行うことができる。架橋させる場合には、各架橋方法において慣用されている架橋剤、架橋助剤、架橋促進剤等を必要に応じて添加する。

【0013】本発明のノンハロゲン難燃性樹脂組成物は、上記のポリオレフィン系樹脂100重量部に対して、水酸化マグネシウム35重量部以上250重量部以下およびシリコーン系化合物5重量部以上50重量部以下を添加したほか、炭酸マグネシウム10重量部以上120重量部以下、二酸化珪素5重量部以上120重量部以下、またはスズ酸亜鉛5重量部以上120重量部以下のいずれかを添加することにより、好ましい高難燃性が達成され、電線、ケーブルまたはその類似品の被覆材料として用いたときに、電気用品取締法、UL規格、IEC規格383、およびIEC規格332-1にそれぞれ制定されている燃焼試験のうちの少なくとも1つの試験に合格することができる。また配合によっては、電気用品取締法およびUL規格の両方の試験に合格する程度の高難燃性を達成することができ、さらに好ましくは全部の燃焼試験に合格する高難燃性のノンハロゲン難燃性樹脂組成物を得ることも可能である。

【0014】本発明によれば、酸素指数（OI）が2.4以上でPVCと同等の自消性の難燃性を実現することができ、火災時に燃え難く、発煙量も少ない難燃性樹脂組成物が得られる。またハロゲンを含んでおらず、燃焼時にハロゲンガス等の有毒ガスを発生しないので、焼却処分することができ、火災時にも有毒ガスを発生しない。また鉛の溶出がないので埋立処分も可能である。また、数種の難燃剤を好適に組み合わせて使用することにより、水酸化マグネシウムの添加量を低減させて機械特性の劣化を抑えることができる。したがって、高難燃性と良好な機械特性を同時に達成することができる。さらに、シリコーン系化合物を添加することにより、樹脂の耐候性を向上させることができる。従来より樹脂の耐候性を向上させるためにカーボンブラックを添加することが広く知られているが、カーボンブラックを添加すると樹脂組成物が黒く着色されてしまうので、他の色調に着

色することが難しくなる。これに対してシリコーン化合物を添加すれば、耐候性を向上できるとともに、樹脂が濃色になることがないので着色性が良好な樹脂組成物を得ることが可能である。また、特に炭酸マグネシウム、二酸化珪素、またはスズ酸亜鉛を使用すると、難燃性が効果的に向上する。これは燃焼時におけるチャー形成が効果的に促進され、新たな燃焼面の露出を阻止することにより難燃特性が改善されると考えられる。

【0015】本発明のノンハロゲン難燃性樹脂組成物は、例えば絶縁電線、電子機器配線用電線、自動車用電線、機器用電線、電源コード、屋外配電用絶縁電線、電力用ケーブル、制御用ケーブル、通信用ケーブル、計装用ケーブル、信号用ケーブル、移動用ケーブル、および船用ケーブルなどの各種電線・ケーブルの絶縁材、シース材、テープ類、および介在物、ならびにケース、プラグ、およびテープなどの電線・ケーブル用付属部品（具体的には収縮チューブ、ゴムストレスリリーフコーン等）、電線管、配線ダクト、およびバスタダクトなどの電材製品などの他、農業用シート、水道用ホース、ガス管被覆材、建築内装材、およびフロア材などに好適である。特に、ポリオレフィン系樹脂としてEVAまたはEPRを用いてなるノンハロゲン難燃性樹脂組成物は電線や電源コードに好適であり、可撓性に優れるとともに、
20 プラグ屈曲特性が良好で、プラグ部の耐トラッキング特*

*性が優れた製品が得られる。

【0016】

【実施例】以下、具体的な実施例を示して本発明の効果を明らかにする。下記表1、2に示す配合割合（単位：重量部）で各種成分を配合し、混練機で混練して樹脂組成物を得た。燃焼試験を行うために、 2 mm^2 の導体上に混練後の樹脂組成物を押出機にて 0.8 mm の厚さで被覆して電線を製造した。燃焼試験はこの電線を用いて、電気取締法燃焼試験に制定される 60° 傾斜燃焼試験、UL規格VW-1に制定される垂直燃焼試験、IEC規格332-1およびIEEE規格383に制定される垂直トレイ燃焼試験にそれぞれ準じて行った。またJIS K7201記載されている方法に準じて酸素指数（OI）を測定し、さらにJIS K6760に記載されている方法に準じて引張強度および伸びを測定した。その結果を表に示す。引張強度の評価は 1.05 kgf/mm^2 以上を○、 1.05 kgf/mm^2 未満を×として示した。伸びについては 250% 以上を○、 $200\sim250\%$ を△、 200% 未満を×として示した。なお、上記4つの燃焼試験が全て不合格であったものについては、引張強度および伸びの測定は行わなかった。

【0017】

【表1】

	実施例											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
EVA#1	50	50	100	50	50	80	100	50	50	80	100	60
EPR#2	50	50		50	50	20		50	50	20		
PP#3												40
表面処理 水酸化マグネシウム#4	35	40	140	35	40	120	140	35	40	120	140	50
シリコーン化合物#5	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
炭酸マグネシウム#6	40	10	120									
シラン表面処理 二酸化珪素#7				20	5	40	120					
スズ酸亜鉛#8								20	5	40	120	40
酸化劣化防止剤#9	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
燃焼試験	60° 傾斜方法	合格										
	VW-1	不合格	不合格	合格	不合格	不合格	合格	合格	不合格	不合格	合格	合格
	IEE332-1	不合格	不合格	合格	不合格	不合格	不合格	合格	不合格	不合格	合格	合格
	IEEE383	不合格	不合格	合格	不合格	不合格	不合格	合格	不合格	不合格	合格	不合格
OI	32	28	40	34	29	37	41	32	29	38	41	33
引張強度	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
引張伸び	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

【0018】

【表2】

	比較例					
	1	2	3	4	5	6
EVA#1	50	100	50	100	50	100
EPR#2	50		50		50	
PP#3						
表面処理 水酸化マグネシウム#4	35	140	35	140	35	140
シリコーン化合物#5	10	10	10	10	10	10
炭酸マグネシウム#6	5	150				
シラン表面処理 二酸化珪素#7			2	150		
スズ酸亜鉛#8					2	150
酸化劣化防止剤#9	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
燃焼試験	60° 傾斜方法	不合格	合格	不合格	合格	不合格
	VW-1	不合格	合格	不合格	合格	不合格
	IEE332-1	不合格	合格	不合格	合格	不合格
	IEEE383	不合格	合格	不合格	合格	不合格
OI	26	40	27	41	26	42
引張強度	—	X	—	X	—	X
引張伸び	—	X	—	X	—	X

【0019】表1、2において、*1～9はそれぞれ次の通りである。

*1：エチレン-酢酸ビニル共重合体、メルトフローート（以下、MFRと記す）=2.5、VA含有量=19重量%

*2：エチレン-プロピレンゴム、ムーニー粘度M1¹⁺⁴ (100°C) = 40、エチレン含有量=70mol%、プロピレン含有量30mol%

*3：ポリプロピレン、MFR=4、密度=0.91 g / cm³

*4：ステアリン酸で表面処理した水酸化マグネシウム

*5：メチルビニルシリコーン（東レ社製）

*6：塩基性炭酸マグネシウム（協和化学社製）

*7：超微粉含水ケイ酸（水澤化学工業社製）

20* * 8 : ヒドロキシスズ酸亜鉛（日本化学産業社製）

*9：フェノール系酸化劣化防止剤（商品名：organox 010、日本チバガイギー社製）

【0020】

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、PVCと同等の難燃性を有するとともに機械特性も良好であり、かつハロゲンを含まないので焼却処分が可能なノンハロゲン難燃性樹脂組成物が得られる。本発明によれば、電線、ケーブルまたはその類似品の被覆材料として用いたときに、電気用品取締法、UL規格、IEE規格383、およびIEC規格332-1にそれぞれ制定されている燃焼試験のうちの1以上の試験に合格することができ、したがって実用性が高いノンハロゲン難燃性樹脂組成物を得ることができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F I

テーマコード* (参考)

H 0 1 B 3/00

H 0 1 B 3/00

A

3/44

3/44

F

17/56

17/56

A

17/58

17/58

Z

// H 0 1 B 7/295

7/34

F

B

(72)発明者 沢田 広隆 東京都江東区木場1丁目5番1号 株式会社フジクラ内 Fターム(参考) 4J002 BB031 BB061 BB071 BB121
BB151 BB211 CP032 CP052
CP142 CP162 DE076 DE097
DE207 DE237 DJ017 FB096
FB097 FD136 GQ01
5G303 AA06 AB20 BA12 CA11
5G305 AA02 AB15 AB25 AB35 BA12
BA13 BA15 CA01 CA26 CA51
CC03 CC11 CD13
5G315 CA03 CB02 CC08 CD02 CD06
CD14 CD15
5G333 AA03 AA10 AB14 AB18 AB22
CB13 DA05 DA14 DA21 EA02
EB08

(72)発明者 鈴木 淳 東京都江東区木場1丁目5番1号 株式会社フジクラ内